

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-303980
(P2002-303980A)

(43) 公開日 平成14年10月18日 (2002.10.18)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	チーエーエー (参考)
G 03 F 7/039	6 01	G 03 F 7/039	6 01 2 H 02 5
C 08 F 20/12		C 08 F 20/12	4 J 100
G 03 F 7/004	5 01	G 03 F 7/004	5 01
H 01 L 21/027		H 01 L 21/30	5 02 R

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2001-108627 (P2001-108627)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県相模原市南区中根210番地
(22) 出願日	平成13年4月6日 (2001.4.6)	(72) 発明者	藤森 亨 静岡県静岡市吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	児玉 邦彦 静岡県静岡市吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

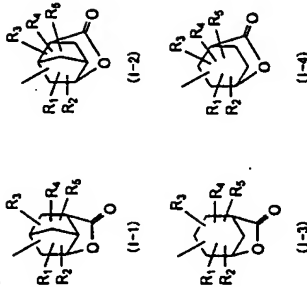
【課題】 半導体デバイスの製造において、現像液の問題を改善し、更にハーフトーン露光適正にも優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 少なくとも (A1) スルホニウム塩の塩化物と (A2) N-ヒドロキシイミドの塩化物と (A3) ホン酸塩化合物と (A4) N-ヒドロキシイミドの塩化物と (A5) ホン酸塩化合物と (A6) N-ヒドロキシイミドの塩化物とを含む、活性光線又は放射線の照射により酸を生成する化合物、特定のラクトン構造を有する繰り返し単位を含む、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂、を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 少なくとも (A1) スルホニウム塩の塩化物と (A2) N-ヒドロキシイミドの塩化物と (A3) ホン酸塩化合物と (A4) N-ヒドロキシイミドの塩化物と (A5) ホン酸塩化合物とを含む、活性光線又は放射線の照射により酸を生成する化合物、(B) 下記一般式 (I-1) ~ (I-4) の少なくともいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含む、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

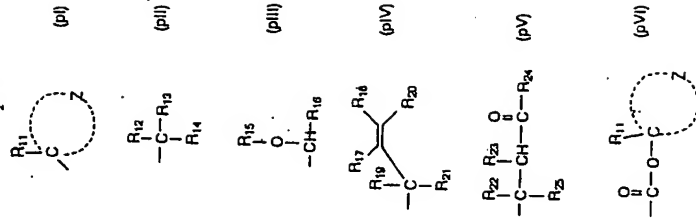
【化1】



一般式 (I-1) ~ (I-4) 中、R1 ~ R4 は同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R1 ~ R4 の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【請求項2】 (B) の樹脂が、更に下記一般式 (p1) ~ (pV1) で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうち少なくとも 1 種の基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

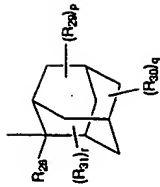
【化2】

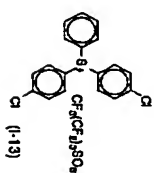
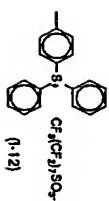
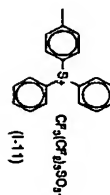
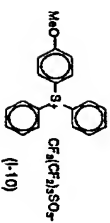
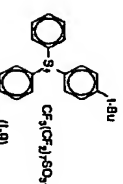
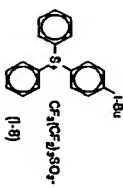
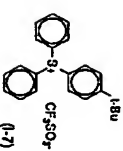
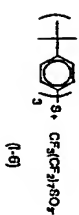
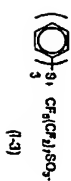
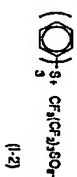


一般式 (p1) ~ (pV1) 中、R11 は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基または sec-ブチル基を表し、Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R11 ~ R14 は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、R11 ~ R14 のうち少なくとも 1 つは、R11、R12 のいずれかは脂環式炭化水素基を表し、R11 ~ R14 は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、R11 ~ R14 のうち少なくとも 1 つは、R11、R12 のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。また、R11、R12 のいずれかは炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表す。R11 ~ R14 は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、R11 ~ R14 のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。

【請求項3】 前記一般式 (p1) ~ (pV1) で表される脂環式炭化水素構造を含む基が、下記一般式 (1) で表される基であることを特徴とする請求項2に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

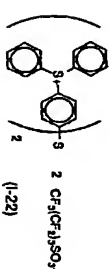
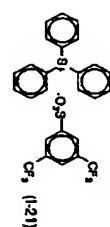
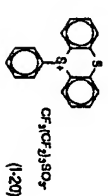
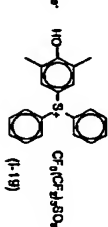
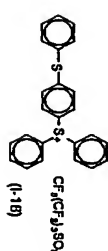
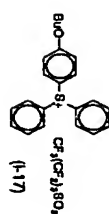
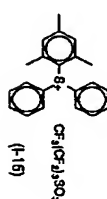
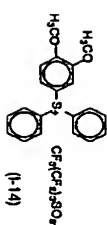
{0015}
【化7】





[0027]

[化10]



【0028】芳香環を有さないスルホニウム塩（以下、
酸液生剤（11）ともいう）とは、次式（11）で表される
スルホニウムをカチオンとする塩である。

[0029]

[化11]



【0030】式中、R¹¹～R¹²は、各々独立に、芳香環
を含有しない有機基を表す。ここで芳香環とは、ヘテロ
原子を含有する芳香族環も包含するものである。R¹¹～
R¹²としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭
素数1～30、好ましくは炭素数1～20である。R¹¹～
R¹²は、各々独立に、好ましくはアルキル基、2-オ
キシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アリ
ル基、ヒニル基であり、更に好ましくは直鎖、分枝、環
状2-オキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アリ
ル基、最も好ましくは直鎖、分枝2-オキシアルキル基で
ある。

【0031】R¹¹～R¹²としてのアルキル基は、直鎖、
分枝、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素
数1～10の直鎖又は分枝アルキル基（例えば、メチル

基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、
炭素数3～10の環状アルキル基（シクロペンチル基、
シクロヘキシル基、ノルボルニル基）を挙げることができ
る。R¹¹～R¹²としての2-オキシアルキル基は、直
鎖、分枝、環状のいずれであってもよく、好ましくは、
上記のアルキル基の2位に>C=Oを有する基を挙げる
ことができる。R¹¹～R¹²としてのアルコキシカルボニ
ル基は、アルキル基（メチル基、エチル基、プロ
ピル基、ブチル基、ペンチル基）を挙げることができ
る。R¹¹～R¹²は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例え
ば炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によつ
て更に置換されているもの、R¹¹～R¹²のうち2つが
結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫
黄原子、エスマル結合、アミド結合、カルボニル基を含
んでいてもよい。R¹¹～R¹²の内の2つが結合して形成
する基としては、アルキレン基（例えば、エチレン基、
ベンチレン基）を挙げることができる。光反応性の観点
から、R¹¹～R¹²のうちいずれか1つが炭素-炭素2重
結合、あるいは炭素-炭素3重結合を有する基が好まし
い。

【0032】芳香環を有さないスルホニウム塩のアニオン
としては、スルホニ酸、ニオンであり、好ましくは1

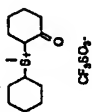
15

位がフッ素原子によって置換されたアルカンサルホン酸アニオン、電子吸引性基で置換されたペンゼンサルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数1～8のパーフロロアルカンサルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロロペンタンサルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより、酸分解性の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の酸性が抑制され、感度が向上する。尚、電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。一般式(II)で表される化合物のR¹¹～R¹⁴の少なくともひとつとつと結合する構造をとってもよい。

【0033】以下に、本発明で使用する芳香環を有さないスルホニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】

【化12】



(II-1)

CF₃SO₃⁻

(II-2)

CF₃(CF₂)₂SO₃⁻

(II-3)

CF₃(CF₂)₃SO₃⁻

(II-4)

CF₃(CF₂)₄SO₃⁻

(II-5)

CF₃(CF₂)₅SO₃⁻

(II-6)

CF₃(CF₂)₆SO₃⁻

(II-7)

CF₃(CF₂)₇SO₃⁻

(II-8)

CF₃(CF₂)₈SO₃⁻

(II-9)

CF₃(CF₂)₉SO₃⁻

(II-10)

CF₃(CF₂)₁₀SO₃⁻

(II-11)

CF₃(CF₂)₁₁SO₃⁻

(II-12)

CF₃(CF₂)₁₂SO₃⁻

(II-13)

CF₃(CF₂)₁₃SO₃⁻

(II-14)

CF₃(CF₂)₁₄SO₃⁻

(II-15)

CF₃(CF₂)₁₅SO₃⁻

(II-16)

CF₃(CF₂)₁₆SO₃⁻

(II-17)

CF₃(CF₂)₁₇SO₃⁻

(II-18)

CF₃(CF₂)₁₈SO₃⁻

16



(II-11)

CF₃(CF₂)₂SO₃⁻

(II-12)

CF₃(CF₂)₃SO₃⁻

(II-13)

CF₃(CF₂)₄SO₃⁻

(II-14)

CF₃(CF₂)₅SO₃⁻

(II-15)

CF₃(CF₂)₆SO₃⁻

(II-16)

CF₃(CF₂)₇SO₃⁻

(II-17)

CF₃(CF₂)₈SO₃⁻

(II-18)

CF₃(CF₂)₉SO₃⁻

(II-19)

CF₃(CF₂)₁₀SO₃⁻

(II-20)

CF₃(CF₂)₁₁SO₃⁻

(II-21)

CF₃(CF₂)₁₂SO₃⁻

(II-22)

CF₃(CF₂)₁₃SO₃⁻

(II-23)

CF₃(CF₂)₁₄SO₃⁻

(II-24)

CF₃(CF₂)₁₅SO₃⁻

(II-25)

CF₃(CF₂)₁₆SO₃⁻

(II-26)

CF₃(CF₂)₁₇SO₃⁻

(II-27)

CF₃(CF₂)₁₈SO₃⁻

(II-28)

CF₃(CF₂)₁₉SO₃⁻

(II-29)

CF₃(CF₂)₂₀SO₃⁻

(II-30)

CF₃(CF₂)₂₁SO₃⁻

(II-31)

CF₃(CF₂)₂₂SO₃⁻

(II-32)

CF₃(CF₂)₂₃SO₃⁻

(II-33)

CF₃(CF₂)₂₄SO₃⁻

(II-34)

CF₃(CF₂)₂₅SO₃⁻

(II-35)

CF₃(CF₂)₂₆SO₃⁻

(II-36)

CF₃(CF₂)₂₇SO₃⁻

(II-37)

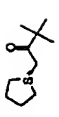
CF₃(CF₂)₂₈SO₃⁻

(II-38)

CF₃(CF₂)₂₉SO₃⁻

(II-39)

17



(II-11)

CF₃(CF₂)₂SO₃⁻

(II-12)

CF₃(CF₂)₃SO₃⁻

(II-13)

CF₃(CF₂)₄SO₃⁻

(II-14)

CF₃(CF₂)₅SO₃⁻

(II-15)

CF₃(CF₂)₆SO₃⁻

(II-16)

CF₃(CF₂)₇SO₃⁻

(II-17)

CF₃(CF₂)₈SO₃⁻

(II-18)

CF₃(CF₂)₉SO₃⁻

(II-19)

CF₃(CF₂)₁₀SO₃⁻

(II-20)

CF₃(CF₂)₁₁SO₃⁻

(II-21)

CF₃(CF₂)₁₂SO₃⁻

(II-22)

CF₃(CF₂)₁₃SO₃⁻

(II-23)

CF₃(CF₂)₁₄SO₃⁻

(II-24)

CF₃(CF₂)₁₅SO₃⁻

(II-25)

CF₃(CF₂)₁₆SO₃⁻

(II-26)

CF₃(CF₂)₁₇SO₃⁻

(II-27)

CF₃(CF₂)₁₈SO₃⁻

(II-28)

CF₃(CF₂)₁₉SO₃⁻

(II-29)

CF₃(CF₂)₂₀SO₃⁻

(II-30)

CF₃(CF₂)₂₁SO₃⁻

(II-31)

CF₃(CF₂)₂₂SO₃⁻

(II-32)

CF₃(CF₂)₂₃SO₃⁻

(II-33)

CF₃(CF₂)₂₄SO₃⁻

(II-34)

CF₃(CF₂)₂₅SO₃⁻

(II-35)

CF₃(CF₂)₂₆SO₃⁻

(II-36)

CF₃(CF₂)₂₇SO₃⁻

(II-37)

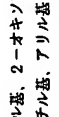
CF₃(CF₂)₂₈SO₃⁻

(II-38)

CF₃(CF₂)₂₉SO₃⁻

(II-39)

18



(II-11)

CF₃(CF₂)₂SO₃⁻

(II-12)

CF₃(CF₂)₃SO₃⁻

(II-13)

CF₃(CF₂)₄SO₃⁻

(II-14)

CF₃(CF₂)₅SO₃⁻

(II-15)

CF₃(CF₂)₆SO₃⁻

(II-16)

CF₃(CF₂)₇SO₃⁻

(II-17)

CF₃(CF₂)₈SO₃⁻

(II-18)

CF₃(CF₂)₉SO₃⁻

(II-19)

CF₃(CF₂)₁₀SO₃⁻

(II-20)

CF₃(CF₂)₁₁SO₃⁻

(II-21)

CF₃(CF₂)₁₂SO₃⁻

(II-22)

CF₃(CF₂)₁₃SO₃⁻

(II-23)

CF₃(CF₂)₁₄SO₃⁻

(II-24)

CF₃(CF₂)₁₅SO₃⁻

(II-25)

CF₃(CF₂)₁₆SO₃⁻

(II-26)

CF₃(CF₂)₁₇SO₃⁻

(II-27)

CF₃(CF₂)₁₈SO₃⁻

(II-28)

CF₃(CF₂)₁₉SO₃⁻

(II-29)

CF₃(CF₂)₂₀SO₃⁻

(II-30)

CF₃(CF₂)₂₁SO₃⁻

(II-31)

CF₃(CF₂)₂₂SO₃⁻

(II-32)

CF₃(CF₂)₂₃SO₃⁻

(II-33)

CF₃(CF₂)₂₄SO₃⁻

(II-34)

CF₃(CF₂)₂₅SO₃⁻

(II-35)

CF₃(CF₂)₂₆SO₃⁻

(II-36)

CF₃(CF₂)₂₇SO₃⁻

(II-37)

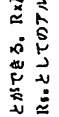
CF₃(CF₂)₂₈SO₃⁻

(II-38)

CF₃(CF₂)₂₉SO₃⁻

(II-39)

19



(II-11)

CF₃(CF₂)₂SO₃⁻

(II-12)

CF₃(CF₂)₃SO₃⁻

(II-13)

CF₃(CF₂)₄SO₃⁻

(II-14)

CF₃(CF₂)₅SO₃⁻

(II-15)

CF₃(CF₂)₆SO₃⁻

(II-16)

CF₃(CF₂)₇SO₃⁻

(II-17)

CF₃(CF₂)₈SO₃⁻

(II-18)

CF₃(CF₂)₉SO₃⁻

(II-19)

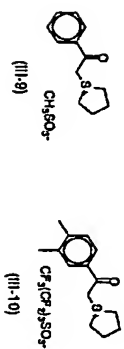
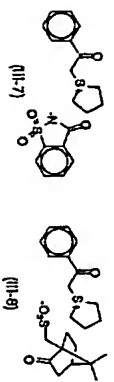
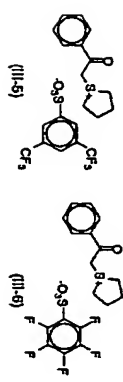
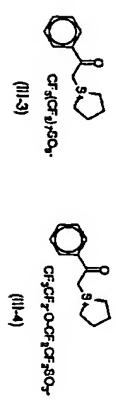
CF₃(CF₂)₁₀SO₃⁻

(II-20)

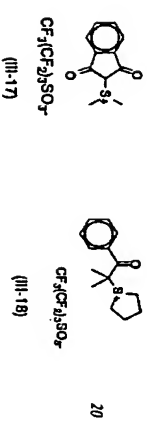
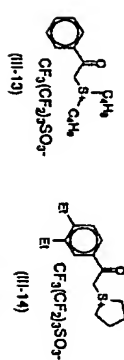
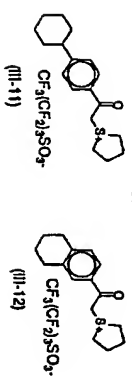
CF₃(CF₂)₁₁SO₃⁻

(II-21)

CF₃(CF₂)₁₂SO₃⁻

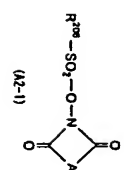


[0044]
[化16]

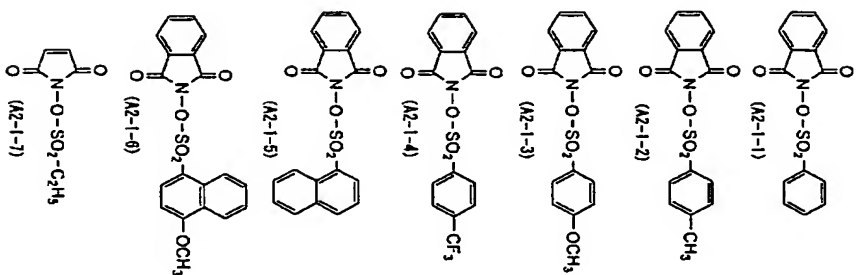


[0045] (2) (A2) N-ヒドロキシミドのスルホネート化合物又はジスルホニルジソメタン化合物 (A2) のN-ヒドロキシミドのスルホネート化合物としては、例えば下記一般式(A2-1)で表されるミノスルホネート誘導体を挙げることができる。

[0046]
[化17]



[0050]
[化19]

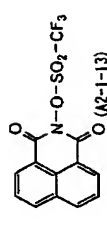
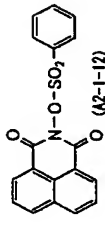
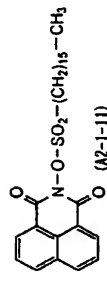
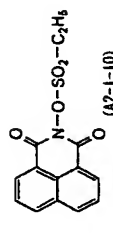
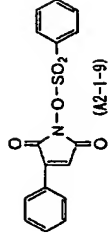
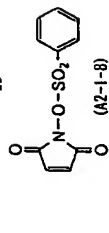


[0047] R¹⁰⁰は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

[0048] 具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0049]
[化18]

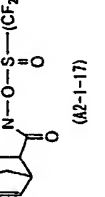
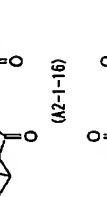
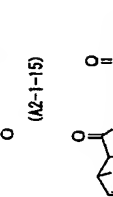
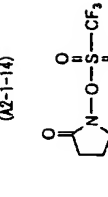
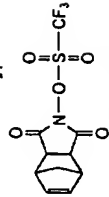
23



[0051]

[化20]

24

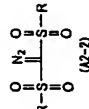


30

[0052] (A2) のジスルホニルジメタネン化合物としては、例えば下記一般式 (A2-2) で表されるジアゾジスルホニル誘導体を挙げることができる。

[0053]

[化21]

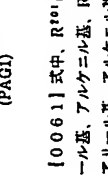
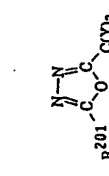


40 [0054] ここでRは、直鎖、分枝又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0055]

[化22]

26

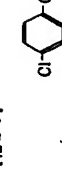


[0061] 式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

[0062] 具体的には以下の化合物を挙げることができ、これらに限定されるものではない。

[0063]

[化24]



20

[0056] 本発明の (A) 光酸発生剤は、(A1) の化合物と (A2) の化合物を含むものである。また、(A1) の化合物、(A2) の化合物の中から、更に他の光酸発生剤を選択して添加してもよい。

[0057] 本発明の (A) 光酸発生剤における (A1) の化合物の含有量は、全 (A) 光酸発生剤中、5～95重量%、より好ましくは10～90重量%、更に好ましくは15～85重量%である。本発明の (A) 光酸発生剤における (A2) の化合物の含有量は、全 (A) 光酸発生剤中、5～95重量%、より好ましくは10～90重量%、更に好ましくは15～85重量%である。

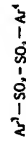
[0058] また、本発明の (A) 光酸発生剤は、更に他の光酸発生剤を併用してもよい。この場合、(A) 光酸発生剤における他の併用できる光酸発生剤の含有量は、(A) 光酸発生剤中、5～50重量%、より好ましくは5～40重量%、更に好ましくは5～35重量%である。

[0059] 上記併用可能な活性光酸又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (PAG2) で表されるS-トリアジン誘導体。

[0060]

[化23]

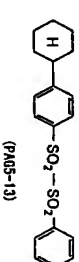
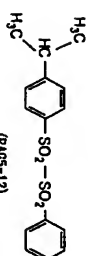
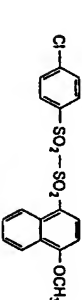
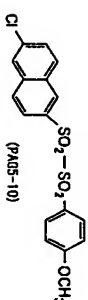
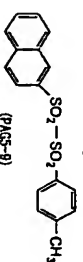
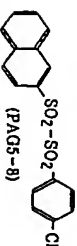
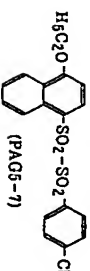
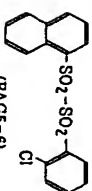
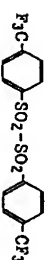
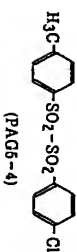
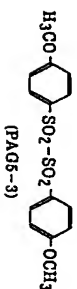
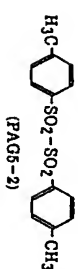
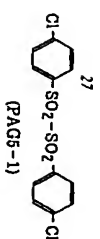


(PAG3)

[0067] 式中、Ar¹、Ar²、Ar³は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0068]

[化27]



【0070】これらの(A)光線発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.001~4.0重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~2.0重量%、更に好ましくは0.1~5重量%の範囲で使用される。

(A)光線発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が4.0重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロパゲイラの悪化や、ブローセス(特にベーク)マージンが狭くなり好ましくない。

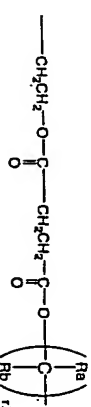
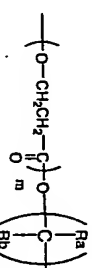
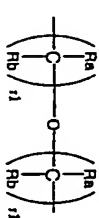
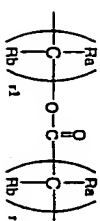
【0071】(B)酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂>本発明の組成物に用いられる上記(B)酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂(以下、単に「(B)の樹脂」という)は、上記一般式(1-1)~(1-4)で表される基を有する繰り返し単位を含む。

【0072】一般式(1-1)~(1-4)において、R₁~R₄におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有しているもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1~12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。R₁~R₄におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキ

29

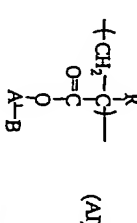
シル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3~8個のものが好ましい。R₁~R₄におけるアルキル基としては、ヒル基、フロヘニル基、ブチル基、ヘキセニル基等の炭素数2~6個のものが好ましい。また、R₁~R₄の内2つが結合して形成する環としては、シクロプロピル環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクチン環等の3~8員環が挙げられる。なお、一般式(1-1)~(1-4)で、R₁~R₄は、環状骨格を構成している炭素原子7個のうち1つに連結しているもよい。

【0073】また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基の異なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アジド基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボキシ基、ニトロ基等を挙げることができる。一般式(1-1)~(1-4)で表される基を有する繰り返し単位として好ましいものとして、下記一般式(A1)で*



30

*表される繰り返し単位が挙げられる。
【0074】
【化291】



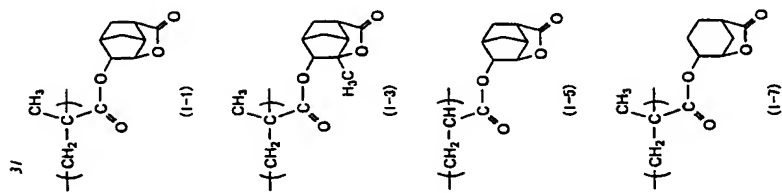
【0075】一般式(A1)中、Rは、前述の一般式(a)の中のRと同義である。A'は、炭結合、エーテル基、エスデル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2個の基を表す。Bは、一般式(1-1)~(1-4)のうちのいずれかで示される基を表す。A'において、環状骨格を構成している炭素原子7個のうち1つに連結しているもよい。

【0076】
【化30】

【0077】上記式において、R_a、R_b、r1は、各々後述のものと同義である。mは1~3の整数を表す。以下に、一般式(A1)で表される繰り返し単位の実例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるもの

ではない。
【0078】
【化31】

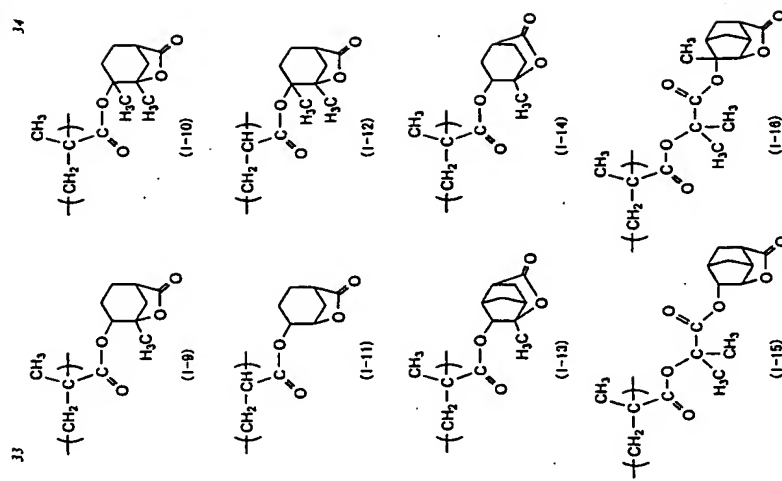
(17)



[0079]

[化32]

(18)

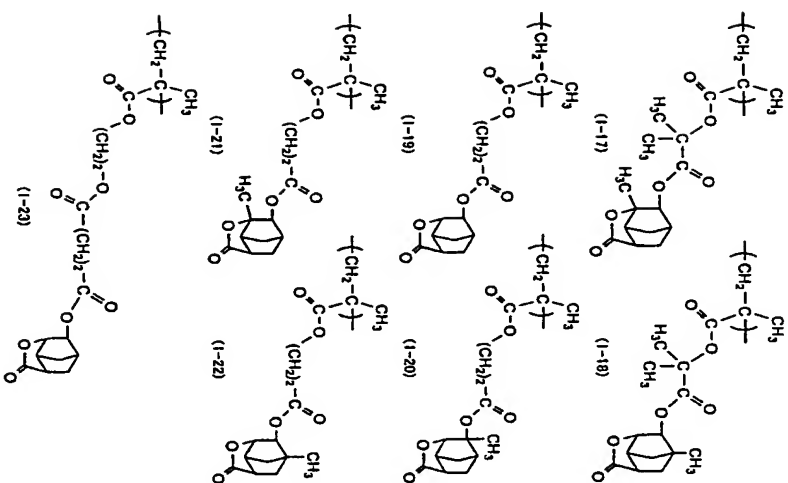


[0080]

[化33]

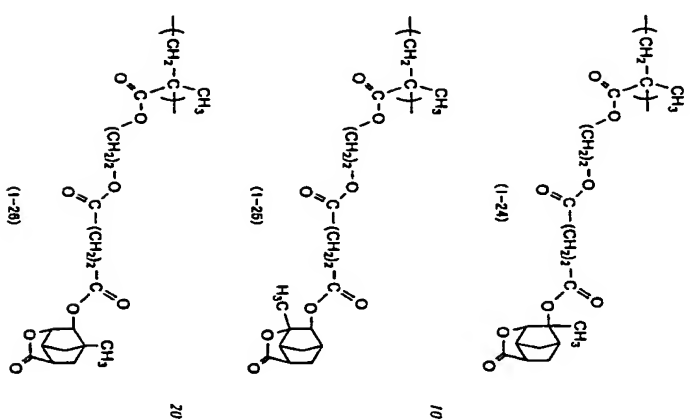
35

(19)

特開2002-303980
36

37

(20)

[0082]
[1235]特開2002-303980
38[0081]
[1234]



40

40

56



1

51

47

エトキシ基、プロギキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、炭素数2～6個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。アシル基としては、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、砒素原子、フッ素原子等が挙げられる。

[0091] 一般式 (p1) ～ (pVI) で示される構造のなかでも、好ましくは一般式 (p1) であり、より好ましくは上記一般式 (11) で示される基である。一般式 (11) 中の R_{11} のアルキル基、 R_{12} ～ R_{14} におけるハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アシル基は、前記脂環式炭化水素基の置換基で挙げた例が挙げられる。

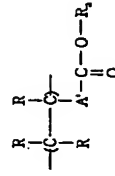
[0092] 上記脂環における一般式 (p1) ～ (pVI) で示される構造で保護されるアルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェニール基、チオール基等が挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。上記脂環における一般式 (p1) ～ (pVI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 (pVI1) ～ (pXI1) で表される基が挙げられる。

[0093]

[化41]

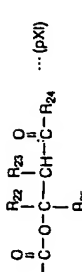
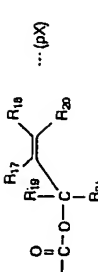
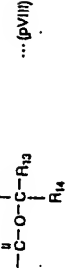
*

30



[0096] 一般式 (pA) 中、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4の置換もしくは非置換の直鎖もしくは分枝のアルキル基を表す。置換のRは、各々同じでも異なっているもよい。このRのハロゲン原子、アルキル基は、後述の一般式 (a) のRと同様の例を挙げることができる。A'は、前記と同様である。R₂は、

48



[0094] ここで、 R_{11} ～ R_{16} ならびにZは、それぞれ前記定義に同じである。上記脂環を構成する、一般式 (p1) ～ (pVI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (pA) で示される繰り返し単位が好ましい。

[0095]

[化42]

(pA)

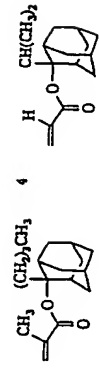
上記一般式 (p1) ～ (pVI) のいずれかの基を表す。[0097] 以下、一般式 (pA) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

[0098]

[化43]

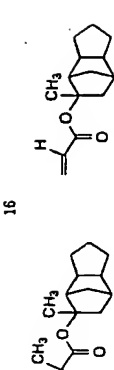
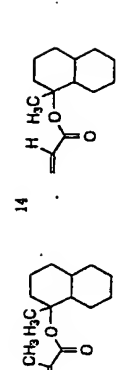
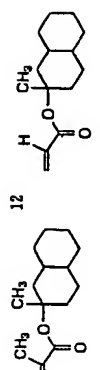
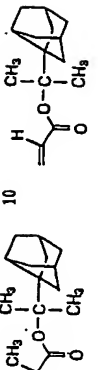
(26)

49



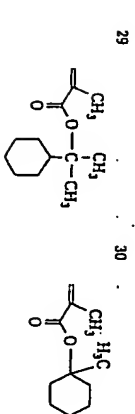
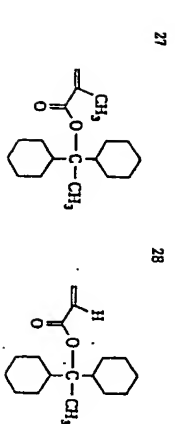
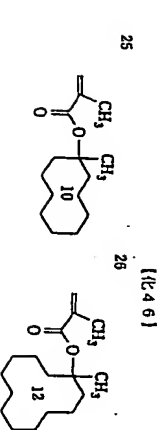
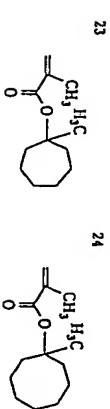
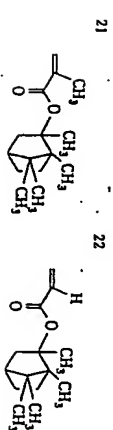
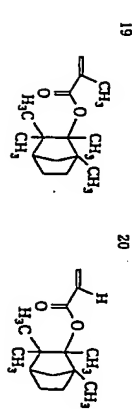
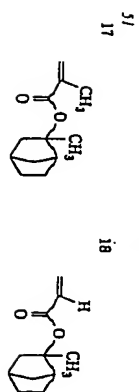
[0099]

[化44]



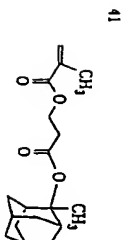
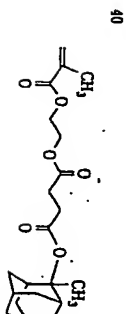
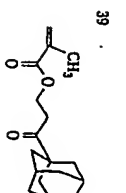
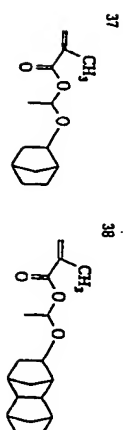
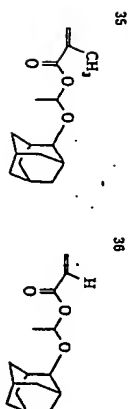
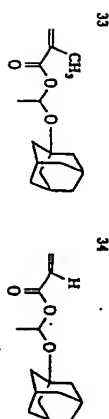
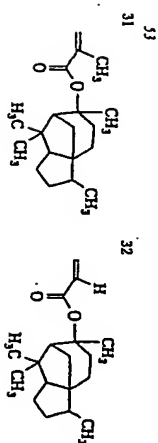
[0100]

[化45]



[0102]

[化47]



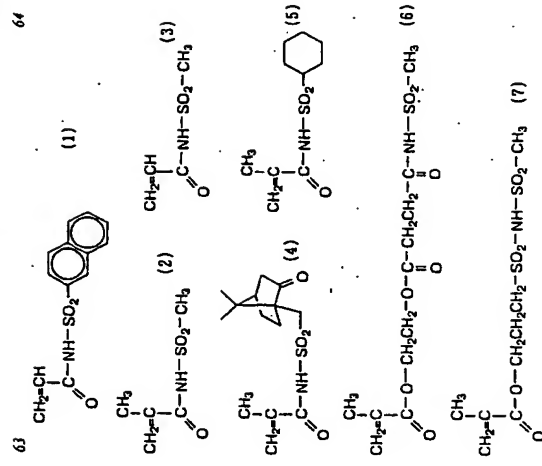
[0104] (B) 樹脂は、更に他の繰り返し単位を含む成分として、前記一般式 (a) で示される繰り返し単位を含むことが好ましい、これにより、機械強度や弾性などの密着性が向上する。一般式 (a) におけるRの置換基を有していてもよいアルキルとしては、前記一般式 (1-1) ~ (1-4) におけるR₁と同じ例を挙げることができる。Rのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素

原子、臭素原子、炭素原子を挙げることができる。一般式 (a) のR₁₁~R₁₄のうち少なくとも1つは、水酸基であり、好ましくはジヒドロキシ基、モノヒドロキシ基であり、より好ましくはモノヒドロキシ基である。更に、本発明における (B) 樹脂は、他の共重合成分として、下記一般式 (111-a) ~ (111-d) で示される繰り返し単位を含むことが好ましい、これにより、コンタクトホールド時間の解離が向上する。

ナフチレン基等が遊ばれ、Xの形状アルキレン基と

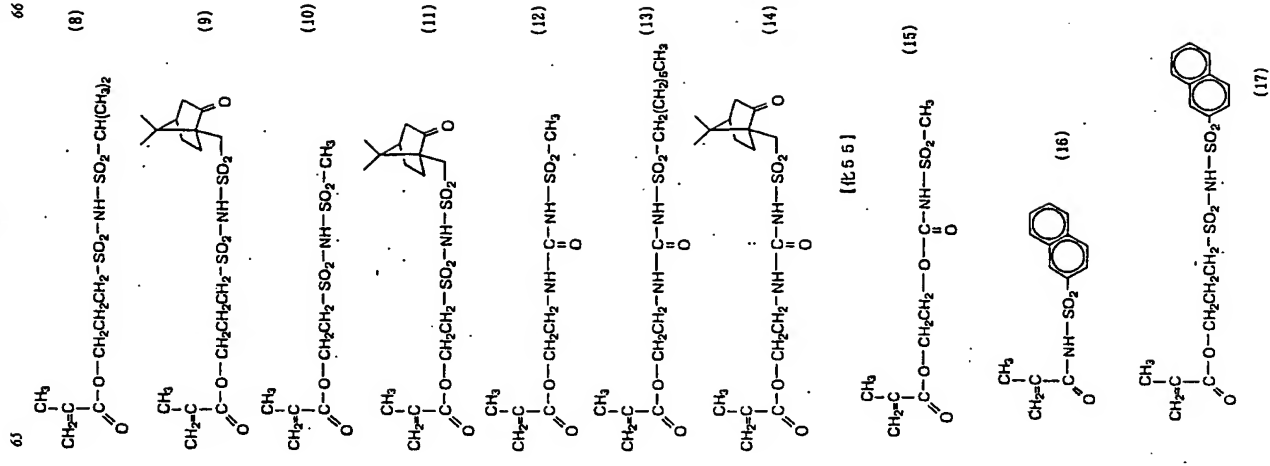


【10108】 $R_2 \sim R_{11}$, R , R_{14} , R_{16} のアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、環状基を有している。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1~12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、1-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、n-ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。R, R_{14} , R_{16} の限状のアルキル基としては、炭素数3~30個のものも挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノボルニル基、ゴロニル基、トリシクロデカニル基、ジシ



[0117]

[化54]



[0118]

[化55]

[0119] 以下、一般式(111-d)で示される繰り返し構造単位が示すが、本発明の内容がこれ

らに規定されるものではない。
[0120]

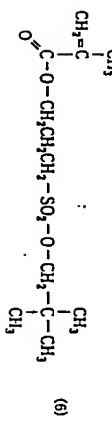
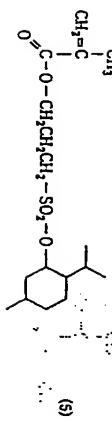
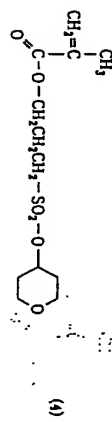
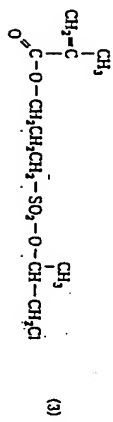
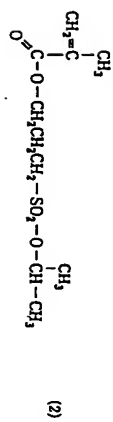
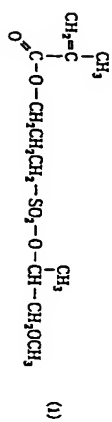
67

(35)

特開2002-303980

68

* [化56]



[0121]

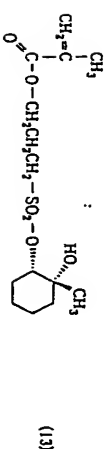
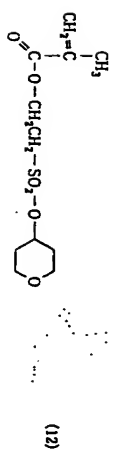
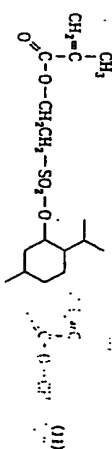
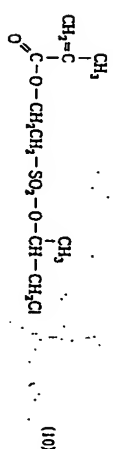
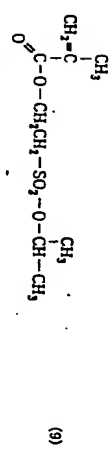
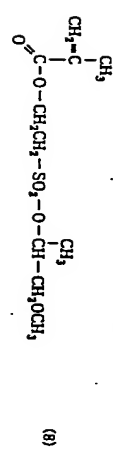
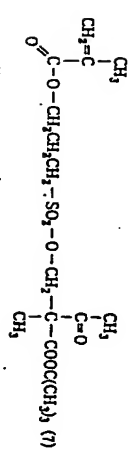
[化57]

69

(36)

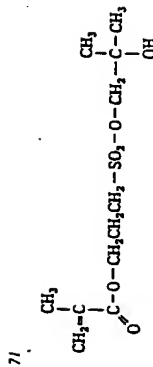
特開2002-303980

70



[0122]

[化58]



73

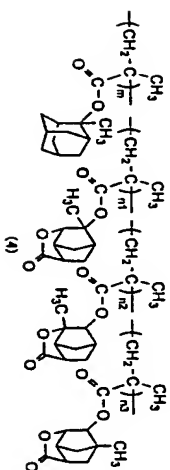
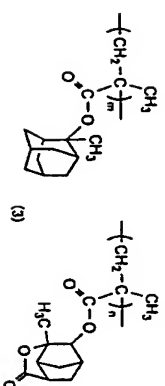
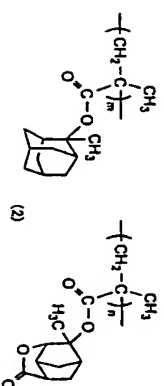
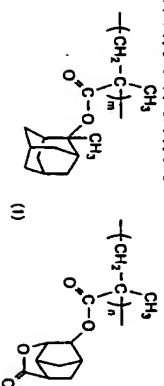
通常20～75モル%であり、好ましくは25～70モル%、更に好ましくは30～65モル%である。(B)樹脂中、一般式(a)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全樹脂体繰り返し単位中の0モル%～70モル%であり、好ましくは10～40モル%、更に好ましくは15～30モル%である。また、(B)樹脂中、一般式(111-a)～一般式(111-d)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全樹脂体繰り返し単位中の0.1モル%～30モル%であり、好ましくは0.5～25モル%、更に好ましくは1～20モル%である。

[0131] また、上記異なる非重合成分の樹脂体に基づき繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的には、一般式(1-1)～(1-4)のいずれかで表される基を含有する繰り返し単位及び一般式(p1)～(pV1)で表される基を有する繰り返し単位を合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好まし*

76

*は90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。(B)の樹脂の重量平均分子量Mwは、グルベンジエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレン標準で、好ましくは1,000～1,000,000,000、より好ましくは1,500～500,000,000、更に好ましくは2,000～200,000,000、特に好ましくは2,500～100,000の範囲であり、重量平均分子量は大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。本発明に用いられる(B)の樹脂は、常法に従って、例えばラジカル重合法によって、合成することができる。以下、本発明の(B)の樹脂の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

[0132]
[化59]

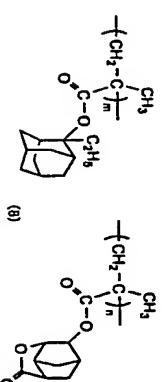
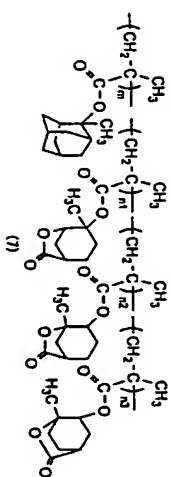
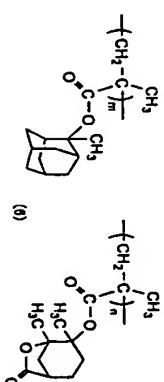
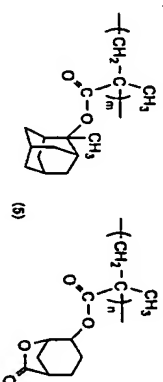


[0133]

[化60]

77

(40)



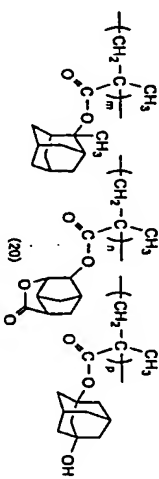
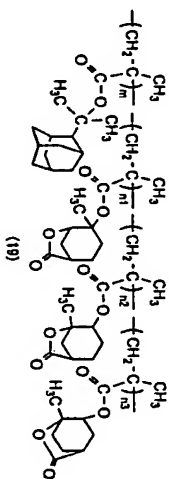
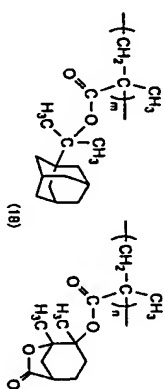
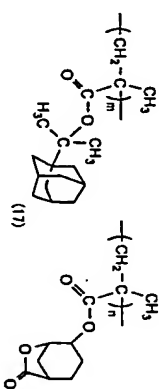
[0134]

[化61]

78

83

(43)

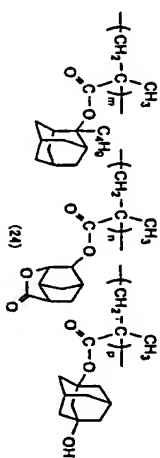
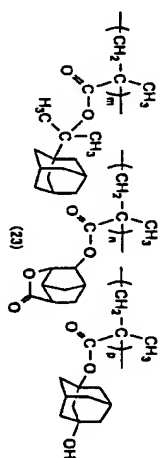
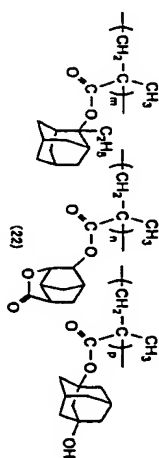
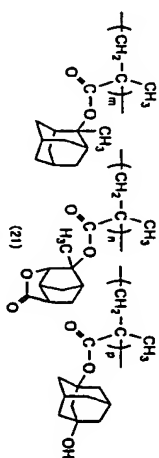
特開2002-303980
84

[0137]

30 [化54]

85

(44)

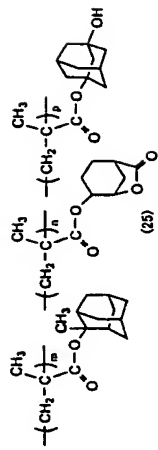
特開2002-303980
86

[0138]

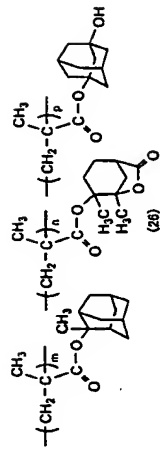
[化55]

87

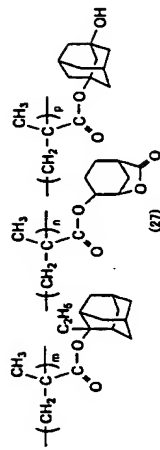
(45)



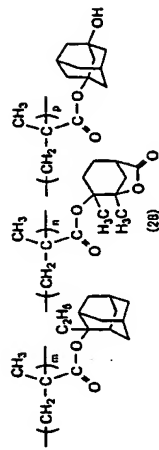
(25)



(28)



(27)



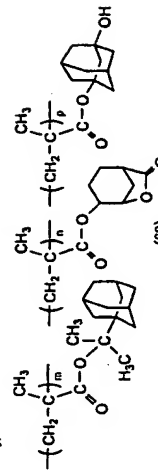
(28)

[0139]

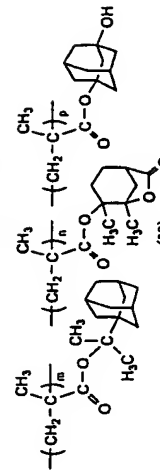
[化66]

89

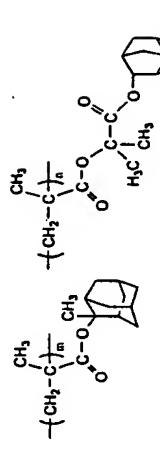
(46)



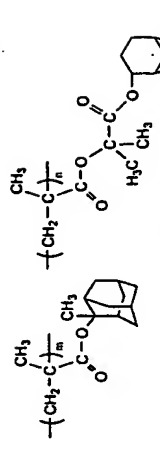
(29)



(30)



(31)

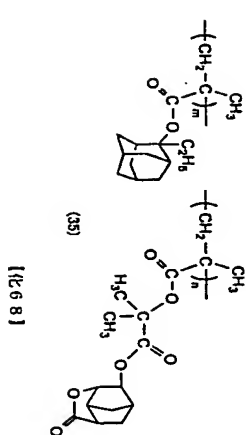
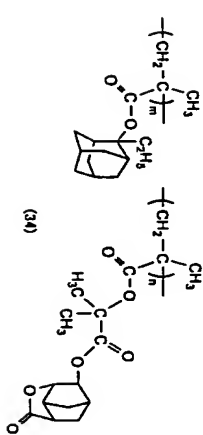
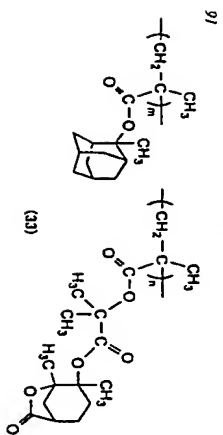


(32)

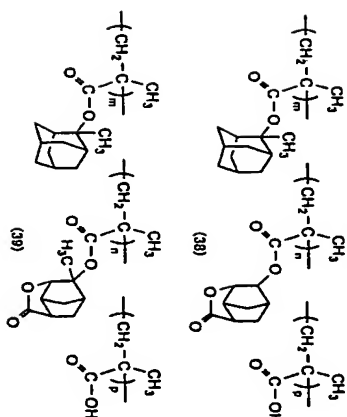
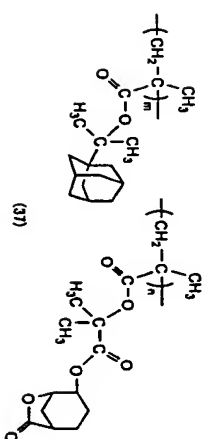
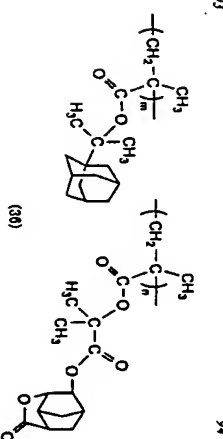
[0140]

[化67]

(47)



(48)



[0142]

[0142]

[illegible]

C₁₂NM₁₈から求めたポリマー組成は5.1/4.9であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7,200であった。

[0.167] 合成例2〜12, 本発明の樹脂の合成例1と同様に、表1に示す組成比、分子量の樹脂を合成した。

[0.168]

[表1]

*ボジ型レジストを調整した。使用した本発明の成分を表2に示す。

	例1	例2
[0170]	0	0
[表2]		

英葡对照	葡语生词	葡语生词	葡语	注音	释义	界面	词频	词性	词类
英葡对照	葡语生词	葡语生词	葡语	注音	释义	界面	词频	词性	词类
1	1-1 (0.1)	A2-1-1 (0.2)	(1)	B1 (0.05)		W-1	POE/A		POE/A
2	1-8 (0.2)	A2-1-17 (0.1)	(5)	B2 (0.02)		W-4	POE/A		POE/A
3	1-1 (0.1)	A2-1-17 (0.1)	(5)	B2 (0.02)		W-4	POE/A		POE/A
4	1-12 (0.2)	A2-1-14 (0.2)	(6)	B4 (0.005)		W-1	POE/A		POE/A
5	1-5 (0.15)	A2-1-11 (0.1)	(17)	B5 (0.03)		W-4	POE/A		POE/A
6	1-11 (0.2)	A2-1-11 (0.1)	(20)	B1 (0.05)		W-1	POE/A		POE/A
7	1-11 (0.2)	A2-1-3 (0.2)	(26)	B2 (0.02)		W-2	CH		CH
8	1-2 (0.1)	A2-1-3 (0.2)	(38)	B3 (0.04)		W-1	BL		BL
9	1-3 (0.2)	A2-1-4 (0.1)	(45)	B4 (0.005)		W-3	POE/A		POE/A
10	1-11 (0.25)	A2-1-3 (0.1)	(54)	B4 (0.01)		W-4	POE/A		POE/A
11	1-10 (0.1)	A2-1-11 (0.1)	(23)	B1 (0.01)		W-2	POE/A		POE/A
12	1-8 (1)	A2-1-11 (0.1)	(22)	B2 (0.02)		W-1	POE/A		POE/A
13	1-1 (0.1)	A2-1-17 (0.2)	(23)	B1 (0.05)		W-4	POE/A		POE/A
14	1-8 (0.2)	A2-1-17 (0.2)	(22)	B2 (0.02)		W-3	POE/A		POE/A
15	1-1 (0.1)	A2-1-18 (0.4)	(20)	B3 (0.04)		W-1	POE/A		POE/A
16	1-17 (0.2)	A2-1-3 (0.3)	(23)	B4 (0.005)		W-4	POE/A		POE/A
17	1-3 (0.2)	A2-1-3 (0.2)	(22)	B5 (0.01)		W-2	POE/A		POE/A
18	1-10 (0.8)	A2-1-8 (0.1)	(20)	B1 (0.03)		W-1	POE/A		POE/A
19	1-11 (0.1)	A2-1-3 (0.2)	(20)	B1 (0.05)		W-1	POE/A		POE/A
20	1-11 (0.1)	A2-1-3 (0.2)	(20)	B1 (0.05)		W-1	POE/A		POE/A

B2: TP1: 2, 4, 6-トリプエニル \equiv チオール
B3: DCMA: ジシクロヘキシルメチルアミン
50 B4: 2, 6-ジメチロロピル \equiv ニル

実施例	厚さ (μm)	耐熱力 (mJ/cm^2)	耐熱力 (μm)	耐熱力 (μm)	耐熱力 (μm)
1	13	0.115	8	0	0
2	14	0.115	7	0	0
3	12	0.120	8	0	0
4	11	0.115	6	0	0
5	14	0.120	6	0	0
6	13	0.120	7	0	0
7	14	0.120	8	0	0
8	13	0.115	7	0	0
9	14	0.115	7	0	0
10	15	0.115	7	0	0
11	16	0.115	8	0	0
12	14	0.120	9	0	0
13	13	0.115	7	0	0
14	14	0.120	7	0	0
15	15	0.115	8	0	0
16	14	0.120	7	0	0
17	14	0.115	8	0	0
18	13	0.115	7	0	0
比較例1	17	0.125	39	x	x
比較例2	38	0.135	37	x	x

【0179】表3の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物はそのすべてについて満足いくレベルにある。すなわち、ArFエキシマレーザ光に好適で、感度、解像力が優れ、現像欠陥の問題を改善し、更にハーフトーン露光適正にも優れたポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 健一郎
静岡県静岡市清水区田町川尻4000番地 富士学
真フィルム株式会社内
資合 利明
(72)発明者 資合 利明
静岡県静岡市清水区田町川尻4000番地 富士学
真フィルム株式会社内
Fターム(参考) 2H025 A401 A402 A404 A416 A424
A428 A433 B600 B607 B610
B600 C314 C341 C345 C346
C320 FA17
4J100 A402R A408P A408D A408R
A421R A403R A405R A408R
A412R A4200 A420R A456R
A459R B609P B609R B6530
B653R C404 C405 HE22
JA38

【0175】(感度) 感度は、0.15 μm のラインアンドスペースパターンを再現する最低露光量で評価した。

【0176】(解像力) 解像力は、0.15 μm のラインアンドスペースパターンを再現する最低露光量で再現できる、限界解像力で評価した。

【0177】(現像欠陥数) 感光性組成物をスピンコートにより、シリコンウェハ上に塗布し、120℃で90秒間ホットプレートで加熱、乾燥を行い、0.50 μm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を、マスクを通してArFエキシマレーザ光で露光し、露光後直ぐに110℃で90秒間ホットプレートで加熱し、露光後直ぐに110℃で90秒間ホットプレートで加熱し、30秒間純水にてリン酸洗浄した。このようにして得られたコンタクトホールパターンの形成されたサンプルを、KLA21測定機(KLAテンコン(株)製)により現像欠陥数を測定した(threshold 12, Pixel Size = 0.39)。

【0178】(サイドロープ耐性) サイドロープ耐性の評価は、ハーフトーン位相シフトマスクを使用して、0.22 μm を0.20 μm に解像させ、0.18 μm でのパターン上を観察し、サイドロープの現像が認められず良好なものをO、若干サイドロープの現像が認められるものを△、サイドロープがはつきり確認されるものを×として示した。これらの評価結果を表3に示す。

【0179】表3の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物はそのすべてについて満足いくレベルにある。すなわち、ArFエキシマレーザ光に好適で、感度、解像力が優れ、現像欠陥の問題を改善し、更にハーフトーン露光適正にも優れたポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することができる。

【0174】(詳細試験) 得られたポジ型フォトリソレジスト膜をスピンコートを利用してシリコンウェハ上に塗布し、130℃で90秒間乾燥、約0.4 μm のポジ型フォトリソレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザ(波長193nm, NA=0.6)の1S1社製ArFステッパで露光した。露光後の加熱処理を120℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。このようにして得られたシリコンウェハのレジストパターン

【0173】また、溶剤としては、PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテル
CH:シクロヘキサノン
BL:γ-ブチロラクトン

【0172】表2中、界面活性剤としては、W1:メタフアックF176 (大日本インキ(株)製) (フッ素系)
W2:メガファックR08 (大日本インキ(株)製) (フッ素及びシリコン系)
W3:ポリシロキサンポリマー-KP-341 (信越化学工業(株)製) (シリコン系)
W4:トロイノールS-366 (トイケミカル(株)製) (フッ素系)

【0171】また、溶剤としては、PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテル
CH:シクロヘキサノン
BL:γ-ブチロラクトン

【0170】また、溶剤としては、PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテル
CH:シクロヘキサノン
BL:γ-ブチロラクトン

【0169】また、溶剤としては、PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテル
CH:シクロヘキサノン
BL:γ-ブチロラクトン

【0168】また、溶剤としては、PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテル
CH:シクロヘキサノン
BL:γ-ブチロラクトン

【0167】また、溶剤としては、PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテル
CH:シクロヘキサノン
BL:γ-ブチロラクトン

【0166】また、溶剤としては、PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテル
CH:シクロヘキサノン
BL:γ-ブチロラクトン

【0165】また、溶剤としては、PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテル
CH:シクロヘキサノン
BL:γ-ブチロラクトン

【0164】また、溶剤としては、PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテル
CH:シクロヘキサノン
BL:γ-ブチロラクトン

【0163】また、溶剤としては、PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテル
CH:シクロヘキサノン
BL:γ-ブチロラクトン

【0162】また、溶剤としては、PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテル
CH:シクロヘキサノン
BL:γ-ブチロラクトン

特開2001-183836
(P2001-183836A)

(43)公開日 平成13年7月6日(2001.7.6)

(S)IntCl.¹	識別記号	FI	予知¹(参考)
G 03 F 7/039	6 0 1	G 03 F 7/039	6 0 1 2H 02 5
	5 0 1	7/004	5 0 1
H 01 L 21/027		H 01 L 21/30	5 02 R

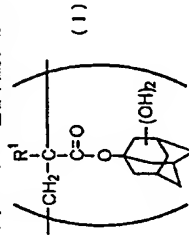
<p>(21) 出願番号</p> <p>特願平11-364728</p>	<p>警査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 9 頁)</p>
<p>(22) 出願日</p> <p>平成11年12月22日 (1999. 12. 22)</p>	<p>(71) 出願人</p> <p>000002083</p> <p>住友化学工業株式会社</p> <p>大阪府大阪市中央区北浜4丁目 5番33号</p>
	<p>(72) 発明者</p> <p>上谷 保則</p> <p>大阪市此花区春日田中3丁目1番98号 住</p>
	<p>(72) 発明者</p> <p>藤島 浩亮</p> <p>大阪市此花区春日田中3丁目1番98号 住</p>
	<p>(74) 代理人</p> <p>100093285</p> <p>友化学工業株式会社内</p> <p>弁護士 久保山 隆 (外2名)</p>
	<p>図表頁に続く</p>

(54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

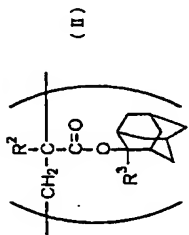
(57) 要約

【製品】 感度、解像度、基板への接着性などの各種レジスト性能が良好であるとともに、特にアルカリ現像液に対する腐れ性に優れた化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 下式(1)に相当する(メタ)アクリル酸ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に*



式中、 R' 及び R'' はそれぞれ水素又はメチルを表し、



R^3 はアルキルを表す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(メタ)アクリル酸ジヒドロキシ-1-エー
ジアジママンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単
位を有し、それ自身はアルカルに不溶又は難溶である
が、酸の作用でアルカルに可溶となる重合体を主体とし
る樹脂、並に該発酵剤を含有することを特徴とする化
学増粘型ポリビニルスズ組成物。

【請求項2】(メタ)アクリル酸ジヒドロキシ-1-エー
ジアジママンチルの重合単位が、(メタ)アクリル酸3,5-
ジヒドロキシ-1-エーアドマンチルの重合単位である請求
項1記載の組成物。

【請求項3】酸に不安定な基を持つ重合単位が、(メタ)アクリロ酸2-アルキル-2-アダムチルの重合単位を含む請求項1又は2記載の組成物。
【請求項4】硬脂酸が2分子に、ラクトン環がアルキルで置換されているよ(メタ)アクリロキシマー、ブチラクトン及び無水マレイン酸から選ばれるモノマーを有する請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】さらに、アミン類をクエンチナーとして含有する請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

10001

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のポジレジスト組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短い

にほぼ等強度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザー

ザーが有望視されている。
 【0003】A r Fエキシマレーザー露光機に用いられ
 るレンズは、従来の露光機用のものに比べて寿命が短

では、 α - β -Eシキマレーザ光に曝される時間はできるだけ短いことが望ましい。そのためには、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解聚する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増感型レジストが用いられる。

【0004】Ar Fエキシマレーザー露光用のレジスト
 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95
 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200
 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300
 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400
 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500
 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600
 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700
 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800
 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900
 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000

チル、1-〔2-(1-アダムンチルオキシ)エトキシ〕エチル又は1-〔2-(1-アダムンタンカルボニルオキシ)エトキシ〕エチルのようなアセタール型の基で置換することにより、酸に不安定な基とすることができ、このヒドロキシル基の置換単位における水酸基の一部は別途、tert-アシル以外のアルキルなど、酸に安定な基で置換されている。

—5—

分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後には均一で平滑な薄膜を与えるものであるべく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトート及びプロピレングリコールモノエーテルエーテルアセトートのようなグリコールエーテルエーテル類、ジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ミル及びビニルピロリドン類、アセトン、メチルメチルソルブ、アセトン、2-ヘキサノール及びシクロヘキサノールのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0041】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、バタニシクのための感光処理が施され、次いで感光露光反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(2-ヒドロキシエタン)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

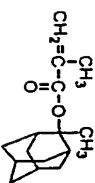
【0042】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中にある部は、特記ない限り重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0043】モノマー合成例1 (メタクリル酸2-メチル-2-ブタノールの合成)

2-メチル-2-ブタノール83.1gとトリエチルアミン101gを仕込み、200gのメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、メタクリル酸クロロブチル7.8、4g(2-メチル-2-ブタノールに対して1.5モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌した。経過後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて2回来流を行った。有機層を蒸留した後、減圧蒸留して、次式で表されるメタクリル酸2-メチル-2-ブタノールを得た。

【0044】

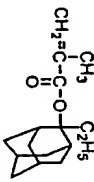


【0045】モノマー合成例2 (メタクリル酸2-エチル-2-ブタノールの合成)

2-ブタノール3.1、1gにジエチルエーテル50

gを加えて溶液とし、この溶液の温度が10℃を越えないように維持しながら、そこにエチルリチウムを1.14モル/リ濃度で含むジエチルエーテル溶液2.0mlを滴下した。そのまもなくで叫喚攪拌した後、10℃を越えないように維持しながらメタクリル酸クロロブチル2.6、2g(2-ブタノールに対して1.2モル倍)を滴下した。滴下終了後、室温で約12時間攪拌した。その後、析出した無炭酸を濾別し、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水液を2回行った。メタクリル酸2-エチル-2-ブタノールを得た。

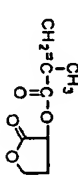
【0046】



【0047】モノマー合成例3 (α-メタクリロキシ-γ-ブチロラクトンの合成)

α-ブチロラクトン5.0gとメタクリル酸10.4、4g(α-ブチロラクトンに対して2.0モル倍)を仕込み、α-ブチロラクトンに対して3.0モル倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこにトリエチルアミン1.83、6g(α-ブチロラクトンに対して3.0モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌した。経過後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水液を2回行った。有機層を蒸留して、次式で示されるα-メタクリロキシ-γ-ブチロラクトンを得た。

【0048】



【0049】樹脂合成例1 (メタクリル酸2-メチル-2-ブタノール/メタクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-ブタノール/α-メタクリロキシ-γ-ブチロラクトン共重合体の合成)

メタクリル酸2-メチル-2-ブタノール、メタクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-ブタノール及びα-メタクリロキシ-γ-ブチロラクトンをモル比2:1:1(20.0g:11.4g:7.3g)で用い、これらにさらに、重合開始剤としての3-メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルを1.12g(メタクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-ブタノールに対して0.12モル倍)及び1、4-ジオキサンを4.0g混合して、モノマー溶液とした。一方、上記モノマー量に対して1モル%相当の2、2'-アゾビスイソブチロニトリルに、1.0gの1、4-ジオキサンを加えて、開始

剤溶液とした。これらのモノマー溶液及び開始剤溶液を、70℃に昇温した1、4-ジオキサン50gに2時間かけて並注し、その後5時間攪拌した。反応液を冷却した後、大量のヘプタンと混合して重合物を沈降させ、濾過した。次に、このウェットケーキを1、4-ジオキサンに溶解し、それを大量のヘプタンと混合して重合物を沈降させ、濾過した。これら溶液から再沈降までの操作をもう1度繰り返して精製し、重量平均分子量約7、100、分散度1.6の共重合体を得た。これを樹脂Aとする。

【0050】樹脂合成例2 (メタクリル酸2-エチル-2-ブタノール/メタクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-ブタノール/α-メタクリロキシ-γ-ブチロラクトン共重合体の合成)

メタクリル酸2-エチル-2-ブタノール、メタクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-ブタノール及びα-メタクリロキシ-γ-ブチロラクトンをモル比2:1:1(20.0g:10.8g:6.85g)で用い、これらにさらに、重合開始剤としての3-メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルを1.06g(メタクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-ブタノールに対して0.12モル倍)及び1、4-ジオキサンを4.0g混合して、モノマー溶液とした。一方、上記モノマー量に対して1モル%相当の2、2'-アゾビスイソブチロニトリルに、1.0gの1、4-ジオキサンを加えて、開始剤溶液とした。これらのモノマー溶液及び開始剤溶液を、70℃に昇温した1、4-ジオキサン50gに2時間かけて並注し、その後5時間攪拌した。以下、樹脂合成例1と同様の精製操作を施して、重量平均分子量約5、600、分散度1.5の共重合体を得た。これを樹脂Bとする。

【0051】樹脂合成例3 (メタクリル酸2-メチル-2-ブタノール/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-ブタノール/α-メタクリロキシ-γ-ブチロラクトン共重合体の合成、比較用)

メタクリル酸2-メチル-2-ブタノール、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-ブタノール及びα-メタクリロキシ-γ-ブチロラクトンをモル比2:1:1(20.0g:9.9g:7.26g)で用い、これらにメタクリル酸クロロブチルを4.0g加えて、モノマー溶液とした。一方、上記モノマー量に対して1.2モル%相当の2、2'-アゾビスイソブチロニトリルに、1.0gのメチルイソブチルケトンを加えて、開始剤溶液とした。これらのモノマー溶液及び開始剤溶液を、85℃に昇温したメタクリル酸クロロブチル5.0gに2時間かけて並注し、その後5時間攪拌した。反応液を冷却した後、大量のヘプタンと混合して重合物を沈降させ、濾過した。次に、このウェットケーキをメタクリル酸クロロブチルに溶解し、それを大量のヘプタンと混合して重合物を沈降させ、濾過した。これら溶液から再沈降までの操

作をもう1度繰り返して精製し、重量平均分子量約1、000、分散度1.6の共重合体を得た。これを樹脂Xとする。

【0052】樹脂合成例4 (メタクリル酸2-エチル-2-ブタノール/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-ブタノール/α-メタクリロキシ-γ-ブチロラクトン共重合体の合成、比較用)

メタクリル酸2-エチル-2-ブタノール、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-ブタノール及びα-メタクリロキシ-γ-ブチロラクトンをモル比2:1:1(20.0g:9.9g:6.85g)で用い、これらにメタクリル酸クロロブチルを4.0g加えて、モノマー溶液とした。一方、上記モノマー量に対して2モル%相当の2、2'-アゾビスイソブチロニトリルに、1.0gのメタクリル酸クロロブチルを加えて、開始剤溶液とした。これらのモノマー溶液及び開始剤溶液を、85℃に昇温したメタクリル酸クロロブチル5.0gに2時間かけて並注し、その後5時間攪拌した。以下、樹脂合成例3と同様の精製操作を施して、重量平均分子量約1、200、分散度1.8の共重合体を得た。これを樹脂Yとする。

【0053】次に、以上の樹脂合成例1〜4で得られたそれぞれの樹脂、及び以下に示す微発生剤C及びDを用いてレジスト組成物を調製し、詳細した例を掲げる。

【0054】微発生剤

C: p-トリルジフェニルホルニウム トリフルオロメタンスルホネート

D: p-トリルジフェニルホルニウム パーフルオロオクタンスルホネート

【0055】実施例1及び2並びに比較例1及び2以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0056】

樹脂 (種類は表1に記載) 10 部

微発生剤 (種類及び量は表1に記載) 0.0075 部

溶剤: ジンクロヘキシルメチルアミン 60 部

【0057】Brewer 社製の有機反射防止膜用組成物である"DU-30-16"を塗布し、215℃、60秒の条件でベークして、厚さ1,600nmの有機反射防止膜を形成させた。レジスト塗布後は、ダイレクタホットプレート上に、レジスト乾燥装置(エルク化学社製、エルマゴエマエーナー式)で乾燥を測定し、結果を表1に示した。

【0058】また、こうしてレジスト膜を形成したラエハーに、A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O、P、Q、R、S、T、U、V、W、X、Y、Z、AA、AB、AC、AD、AE、AF、AG、AH、AI、AJ、AK、AL、AM、AN、AO、AP、AQ、AR、AS、AT、AU、AV、AW、AX、AY、AZ、BA、BB、BC、BD、BE、BF、BG、BH、BI、BJ、BK、BL、BM、BN、BO、BP、BQ、BR、BS、BT、BU、BV、BW、BX、BY、BZ、CA、CB、CC、CD、CE、CF、CG、CH、CI、CJ、CK、CL、CM、CN、CO、CP、CQ、CR、CS、CT、CU、CV、CW、CX、CY、CZ、DA、DB、DC、DD、DE、DF、DG、DH、DI、DJ、DK、DL、DM、DN、DO、DP、DQ、DR、DS、DT、DU、DV、DW、DX、DY、DZ、EA、EB、EC、ED、EE、EF、EG、EH、EI、EJ、EK、EL、EM、EN、EO、EP、EQ、ER、ES、ET、EU、EV、EW、EX、EY、EZ、FA、FB、FC、FD、FE、FF、FG、FH、FI、FJ、FK、FL、FM、FN、FO、FP、FQ、FR、FS、FT、FU、FV、FW、FX、FY、FZ、GA、GB、GC、GD、GE、GF、GG、GH、GI、GJ、GK、GL、GM、GN、GO、GP、GQ、GR、GS、GT、GU、GV、GW、GX、GY、GZ、HA、HB、HC、HD、HE、HF、HG、HH、HI、HJ、HK、HL、HM、HN、HO、HP、HQ、HR、HS、HT、HU、HV、HW、HX、HY、HZ、IA、IB、IC、ID、IE、IF、IG、IH、II、IJ、IK、IL、IM、IN、IO、IP、IQ、IR、IS、IT、IU、IV、IW、IX、IY、IZ、JA、JB、JC、JD、JE、JF、JG、JH、JI、JJ、JK、JL、JM、JN、JO、JP、JQ、JR、JS、JT、JU、JV、JW、JX、JY、JZ、KA、KB、KC、KD、KE、KF、KG、KH、KI、KJ、KK、KL、KM、KN、KO、KP、KQ、KR、KS、KT、KU、KV、KW、KX、KY、KZ、LA、LB、LC、LD、LE、LF、LG、LH、LI、LJ、LK、LL、LM、LN、LO、LP、LQ、LR、LS、LT、LU、LV、LW、LX、LY、LZ、MA、MB、MC、MD、ME、MF、MG、MH、MI、MJ、MK、ML、MM、MN、MO、MP、MQ、MR、MS、MT、MU、MV、MW、MX、MY、MZ、NA、NB、NC、ND、NE、NF、NG、NH、NI、NJ、NK、NL、NM、NO、NP、NQ、NR、NS、NT、NU、NV、NW、NX、NY、NZ、OA、OB、OC、OD、OE、OF、OG、OH、OI、OJ、OK、OL、OM、ON、OO、OP、OQ、OR、OS、OT、OU、OV、OW、OX、OY、OZ、PA、PB、PC、PD、PE、PF、PG、PH、PI、PJ、PK、PL、PM、PN、PO、PP、PQ、PR、PS、PT、PU、PV、PW、PX、PY、PZ、QA、QB、QC、QD、QE、QF、QG、QH、QI、QJ、QK、QL、QM、QN、QO、QP、QQ、QR、QS、QT、QU、QV、QW、QX、QY、QZ、RA、RB、RC、RD、RE、RF、RG、RH、RI、RJ、RK、RL、RM、RN、RO、RP、RQ、RR、RS、RT、RU、RV、RW、RX、RY、RZ、SA、SB、SC、SD、SE、SF、SG、SH、SI、SJ、SK、SL、SM、SN、SO、SP、SQ、SR、SS、ST、SU、SV、SW、SX、SY、SZ、TA、TB、TC、TD、TE、TF、TG、TH、TI、TJ、TK、TL、TM、TN、TO、TP、TQ、TR、TS、TT、TU、TV、TW、TX、TY、TZ、UA、UB、UC、UD、UE、UF、UG、UH、UI、UJ、UK、UL、UM、UN、UO、UP、UQ、UR、US、UT、UU、UV、UW、UX、UY、UZ、VA、VB、VC、VD、VE、VF、VG、VH、VI、VJ、VK、VL、VM、VN、VO、VP、VQ、VR、VS、VT、VU、VV、VW、VX、VY、VZ、WA、WB、WC、WD、WE、WF、WG、WH、WI、WJ、WK、WL、WM、WN、WO、WP、WQ、WR、WS、WT、WU、WV、WW、WX、WY、WZ、XA、XB、XC、XD、XE、XF、XG、XH、XI、XJ、XK、XL、XM、XN、XO、XP、XQ、XR、XS、XT、XU、XV、XW、XX、XY、XZ、YA、YB、YC、YD、YE、YF、YG、YH、YI、YJ、YK、YL、YM、YN、YO、YP、YQ、YR、YS、YT、YU、YV、YW、YX、YY、YZ、ZA、ZB、ZC、ZD、ZE、ZF、ZG、ZH、ZI、ZJ、ZK、ZL、ZM、ZN、ZO、ZP、ZQ、ZR、ZS、ZT、ZU、ZV、ZW、ZX、ZY、ZZ

(5)

16

6) を用い 露半層を段階

*光源が形成されたレチクルを介した露光及び現象による。露光量は段階的に変化させてライオンアンドスペースパターンを露光し、その後、ショットブレイク上に 130°C で60秒間、露光後は、ホットプレートを行い、さらに3.8重量%タラストエポキシモノヒドロキシに水浴中で硬化させる。

【0059】実効感度：0.18 μm のラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で露光した。60秒間のパドル現象を行った。現象後のブライトフィールドパターニングを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方

【0060】解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。なお、ここでいうブライトフィールドパターンとした。

は、外枠がクロム層（遮光層）で、その枠の内側にガラ 10 [0061]

ス面（透光部）をベースとしてライン状にクロム層（源＊）【表】

例 No.	樹脂	酸酐生成剤	アハーク	接触角	実効感度	解像度
						温度

実塩例 1	A	C (0.1 部)	150°C	56°	54 ml/cm ²	0.16 μm
	2	B	D (0.2 部)	130°C	55°	30 ml/cm ²
比較例 1	X	C (0.1 部)	150°C	60°	56 ml/cm ²	0.16 μm
	2	Y	D (0.2 部)	130°C	59°	30 ml/cm ²

【0062】表1からわかるように、本発明で規定する水にレジスト樹脂としたときの親水性が高く、樹脂と水の接触角を小さくする。また基板への接着性に優れ、ドライエッチング特性や腐蝕、解像度などのレジスト特性も良好である。したがってこの組成物は、KFEエキシマレーザーやA-FEエキシマレーザーなどを用いた露光に適しており、それによって高い性能のレジストパターンを与える。

【0063】

[0083]

【発明の効果】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成

フロントページの続き

(72) 要聞者 高田 佳幸 住 大阪府北區春日出中3丁目1番98号 Fターム(參考) 2H025 A001 A002 A004 A009 A014 AB16 AC08 AD03 BE06 BE10 B000 CB10 CB14 CB41

THIS PAGE BLANK (USPTO)